

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-010996

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl. B23K 35/363
H05K 3/34
// B23K 35/26

(21)Application number : 2001-194286

(71)Applicant : NIPPON FILLER METALS CO LTD
TOPY IND LTD

(22)Date of filing : 27.06.2001

(72)Inventor : WATANABE KAIICHI
MORI KIMIAKI
SEKIGUCHI TSUTOMU
YAMADA SEIJI

(54) LEAD-FREE SOLDERING PASTE**(57)Abstract:****PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a copper-free soldering paste spreading uniformly up to the end part of a copper pad of a printed circuit surface.**SOLUTION:** In the lead-free soldering paste having flux and lead-free solder powder, stannous chloride and/or zinc chloride are contained by dissolution as an active agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-10996

(P2003-10996A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 2 3 K 35/363		B 2 3 K 35/363	E 5 E 3 1 9
H 0 5 K 3/34	5 0 3	H 0 5 K 3/34	5 0 3 Z
	5 0 5		5 0 5 A
// B 2 3 K 35/26	3 1 0	B 2 3 K 35/26	3 1 0 A

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-194286 (P2001-194286)

(22) 出願日 平成13年6月27日 (2001.6.27)

(71) 出願人 597016310

株式会社日本フィラーメタルズ

千葉県東葛飾郡関宿町元町487番地

(71) 出願人 000110251

トビー工業株式会社

東京都千代田区四番町5番地9

(72) 発明者 渡辺 改一

千葉県東葛飾郡関宿町元町487番地 株式

会社日本フィラーメタルズ内

(74) 代理人 100080274

弁理士 稲垣 仁義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛フリーソルダペースト

(57) 【要約】

【課題】プリント回路面の銅パットの端部まで、均一に広がる鉛フリーソルダペーストを提供する。

【解決手段】フラックスと鉛フリーはんだ粉末とを有する鉛フリーソルダペーストにおいて、活性剤として塩化第一錫及び／または塩化亜鉛を、前記フラックス中に溶解して含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】フラックスと鉛フリーはんだ粉末とを有する鉛フリー溶ダペーストにおいて、活性剤として塩化第一錫及び／または塩化亜鉛を、前記フラックス中に溶解して含有することを特徴とする鉛フリー溶ダペースト。

【請求項2】前記活性剤として、更に塩化アンモニウムを含有する請求項1記載の溶ダペースト。

【請求項3】前記フラックスが、樹脂成分、溶剤成分、活性剤及びチクソ剤を含み、前記活性剤は、該フラックスに溶解されている請求項1又は2記載の溶ダペースト。

【請求項4】前記樹脂成分が脂肪酸グリコールエーテルで、溶剤が水溶性溶剤であり、チクソ剤が水溶性に変性した硬化ひまし油である請求項3記載の溶ダペースト。

【請求項5】前記脂肪酸グリコールエーテルがN,N,N',N'-テトラキス-2-ヒドロプロピルエチレンジアミンで、前記水溶性溶剤がグリセリルエーテル、ジエチレングリコールまたはブチルカルビトールであり、前記水溶性に変性した硬化ひまし油がポリオキシエチレン硬化ひまし油である請求項4記載の溶ダペースト。

【請求項6】前記塩化第一錫及び／または塩化亜鉛を、0.5～15重量%含有する請求項1～5のいずれか1項記載の溶ダペースト。

【請求項7】前記フラックスを10～90重量%含有し、残りが鉛フリーはんだ粉末である請求項6記載の溶ダペースト。

【請求項8】プリント回路面のパット上にコーティングして回路を構成するために使用される請求項1～7のいずれか1項記載の溶ダペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】この発明は、電子部品を回路基板に実装するために使用される鉛フリー溶ダペーストに係り、詳記すれば回路基板のパット上に、印刷法により鉛フリーはんだを均一にブリコートすることができる鉛フリー溶ダペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子機器の実装又は電子部品のはんだ付けに使用される溶ダペーストは、鉛による環境汚染を防止するため、近年、はんだ合金の鉛フリー化が進められている。

【0003】鉛フリー溶ダペーストは、錫を主成分とした鉛を含まないはんだ粉末と、ペースト状フラックスとを混合して作られる。錫を主成分とした鉛を含まないはんだ粉末としては、例えばSn、Sn/Ag系、Sn/Ag/Cu系、Sn/Bi系、Sn/Zn系、Sn/Sb系等が使用されている。

【0004】その際使用されるフラックスとしては、ロ

ジン又は変性ロジンベースとし、これに溶剤、活性剤、チクソ剤その他の添加剤を配合してなるものが、一般的に使用されている。

【0005】錫ベースの鉛フリーはんだは、従来の錫・鉛共晶はんだに比べると、熔融したときの表面張力が大きいため、濡れ広がり性が悪い欠点があった。このような欠点を改良した溶ダペーストを作るため、不活性雰囲気ではんだ付け、温度プロファイルの変更等の工程改善と共に、フラックスの活性剤について、非常に多くの研究がなされてきた。この活性剤は、カルボン酸等の有機酸類、有機アミン類、アミノ酸類、有機アミンのハロゲン酸塩類、有機ハロゲン類及び有機燐化合物等の有機化合物等である。

【0006】このような技術開発によって、ある程度の濡れ広がり性が改善されたので、鉛フリーはんだは、電子部品を回路基板に実装する用途では既に実用化されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところが近年、鉛フリーはんだの実用化が進み、電子部品が鉛フリーはんだによってプリント回路基板に実装化される製品が増加するに伴い、プリント回路面の銅パット上に鉛フリーはんだを薄く平坦にコーティングして回路を構成する用途が顕在化してきた。

【0008】しかしながら、鉛フリーはんだは表面張力が大きいに起因して濡れ広がり性が悪いため、電子部品を回路基板に実装する用途では実用化できた溶ダペーストでも、回路面の端部まではんだが広がらないため、銅の露出部（赤目部）が解消されない問題があった。そればかりか、表面張力が大きいため、数十ミクロンレベルのはんだを凹凸無く、均一な仕上がりにすることは不可能であった。

【0009】本発明の目的は、上記のような従来技術の問題点を解消し、プリント回路面の銅パットの端部まで、均一に広がる鉛フリー溶ダペーストを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意研究の結果、溶ダペーストの活性剤として、従来使用されたことのなかった塩化第一錫及び／または塩化亜鉛を単独あるいは他の活性剤と併用して使用することによって、上記課題が解決されるという驚くべき事実を見出し、本発明を完成した。

【0011】即ち本発明は、フラックスと鉛フリーはんだ粉末とを有する鉛フリー溶ダペーストにおいて、活性剤として塩化第一錫及び／または塩化亜鉛を、前記フラックス中に溶解して含有することを特徴とする

【0012】

【作用】本発明の溶ダペーストの特徴は、溶ダペースト用の活性剤として従来使用されたことのなかった塩

化第一錫、塩化亜鉛、塩化アンモニウムを含有することにある。この活性剤中で、塩化第一錫と塩化亜鉛は、はんだ付け温度でのフラックス作用によって一部還元され、銅パット上に吸着されて薄膜を形成する。この吸着された金属の薄膜が、溶融した鉛フリーはんだをパットの隅々まで濡れ広げるのを助ける作用をする。

【0013】この効果は、塩化第一錫は錫ベースのあらゆる鉛フリーはんだに対して有効であるが、亜鉛を含有するはんだに対しては、塩化亜鉛あるいは塩化亜鉛と塩化第一錫の併用が有効である。

【0014】また、塩化第一錫、塩化亜鉛、塩化アンモニウムは、フラックス中に存在させることにより、フラックスと溶融はんだの界面張力を著しく低下させる効果があるから、はんだ付けが終了するまで、薄い均一な溶融はんだ層をパット上に安定に保持させることができる。

【0015】そのため塩化第一錫、塩化亜鉛、塩化アンモニウムをフラックス中の活性剤成分として使用することによって、溶融はんだが、パット上の隅々まで広がり、かつ薄い均一な層を安定に形成することができる。

【0016】この塩化第一錫、塩化亜鉛、塩化アンモニウムがフラックスの強力な活性剤であることは、従来から知られていた。しかし、フラックス中の他の成分（ロジンおよび各種変性ロジン、溶剤等）との相溶性が悪く、均一な混合物とすることができないことと、はんだ付け後の残渣に腐食作用が有り、電気的信頼性が著しく悪いため、従来ソルダペーストには用いられていなかった。

【0017】本発明では塩化第一錫、塩化亜鉛、塩化アンモニウムを含有して均一なフラックスとするために、樹脂成分として脂肪酸グリコールエーテル、溶剤成分として水溶性溶剤を用いた。このことによってフラックス中に均一に溶解させることができる。

【0018】また、このようにフラックスを水溶性の成分で構成することによって、はんだ付け後の残渣を、環境負荷の小さい純水で洗浄することが可能となった。このことにより、残渣中の塩化第一錫、塩化亜鉛、塩化アンモニウムが容易に除去され、腐食等の問題が解消された。

【0019】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態を説明する。

【0020】本発明のフラックスとしては、樹脂成分、溶剤成分、活性剤及びチクソ剤を含み、活性剤が該フラックスに溶解するものを使用するのが良い。

【0021】本発明は、上記フラックスと鉛フリーはんだ粉末とを有する鉛フリーソルダペーストにおいて、前記フラックスが、活性剤として塩化第一錫及び／または塩化亜鉛を含有するものである。

【0022】フラックス中の塩化第一錫及び／または塩

化亜鉛の含有量は、好ましくは0.5～15重量%、特に好ましくは1.0～10重量%である。少なすぎると、フラックスの活性剤としての能力が不足し、本発明の効果を十分発揮しないし、多すぎると、フラックスに溶解しづらくなるほか、ペーストにした場合、はんだ粉末を侵食（腐食）し、ペースト寿命が低下する。

【0023】本発明の活性剤に、塩化アンモニウムを併用すると更にはんだ面の平滑性が向上するが、塩化アンモニウム単独では、銅の露出（赤目）は解消されない。

その理由は、ペーストが均一に薄くはんだ付けできるのは、塩化第一錫及び／または塩化亜鉛の還元生成物が、はんだの広がりをおよぼす作用があるためであるからである。これに塩化アンモニウムを併用すると、はんだの界面張力低下効果の相乗作用が生じるので、更にはんだ面の平滑性が向上すると考えられている。

【0024】塩化アンモニウムの添加量は、塩化第一錫及び／または塩化亜鉛の好ましくは10～50重量%、特に好ましくは30～50重量%である。少なすぎると、塩化アンモニウム添加の効果を発揮しないし、多すぎるとフラックスに溶解しなくなる。

【0025】本発明のフラックスの樹脂成分としては、N,N,N',N'-テトラキス2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン等の脂肪酸グリコールエーテルが好ましく、溶剤としては、グリセリルエーテル、ジエチレングリコールまたはブチルカルビトール等の水溶性溶剤が好ましい。このような樹脂成分及び溶剤を使用することによって、塩化第一錫及び／または塩化亜鉛を、フラックス中に均一に溶解させることができる。

【0026】本発明に使用するチクソ剤としては、水に溶解し易いように変成した硬化ひまし油が好ましい。このようなものとしては、例えばポリオキシエチレン硬化ひまし油が挙げられる。

【0027】本発明のソルダペーストは、上記フラックスを10～90重量%含有し、残りが鉛フリーはんだ粉末とするのが良い。また、本発明のソルダペーストを印刷に使用する場合は、上記フラックスを10～35重量%含有するようにするのが好ましい。10重量%より少ないとペースト自体の粘度が高くなり（硬くなり）印刷できなくなるし、35重量%より多くなると流動性がありすぎて印刷できなくなる。しかしながら、本発明の場合は、べた塗りのように薄いはんだ皮膜を塗布すれば良いので、印刷できなくとも差し支えないから、フラックス含量は、好ましくは10～90重量%と広範囲に変化させることができる。

【0028】本発明のソルダペーストは、プリント回路面の銅パット上にコーティングし、回路を構成するために使用するのに特に適している。

【0029】

【実施例】次に、実施例、比較例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。例

中、脂肪族グリコールエーテルとしては、N,N,N', * 化ひまし油を使用した。
N'-テトラキス2ハイドロプロピルエチレンジアミン 【0030】
を、変性硬化ひまし油としては、ポリオキシエチレン硬*

(実施例1)

フラックス組成

脂肪族グリコールエーテル	15重量%
変性硬化ひまし油	25重量%
グリセリルエーテル	42重量%
塩化第一錫	3重量%
有機酸	5重量%
有機アミンのハロゲン塩	10重量%
はんだ粉末	
Sn/3.5Ag/0.5Cu	はんだ粒径 25 μ m \sim 45 μ m
フラックス含有量	14重量%

【0031】

(実施例2)

フラックス組成

脂肪族グリコールエーテル	15重量%
変性硬化ひまし油	20重量%
グリセリルエーテル	42重量%
塩化亜鉛	3重量%
有機酸	5重量%
有機アミンのハロゲン塩	10重量%
防錆剤	5重量%
はんだ粉末	
Sn/8Zn/3Bi	はんだ粒径 25 μ m \sim 45 μ m
フラックス含有量	22重量%

【0032】

(実施例3)

フラックス組成

脂肪族グリコールエーテル	15重量%
変性硬化ひまし油	20重量%
グリセリルエーテル	42重量%
塩化第一錫	6重量%
塩化亜鉛	2重量%
有機酸	5重量%
有機アミンのハロゲン塩	10重量%
はんだ粉末	
Sn/3.5Ag/0.5Cu	はんだ粒径 平均 10 μ m
フラックス含有量	18重量%

【0033】

(実施例4)

フラックス組成

脂肪族グリコールエーテル	15重量%
変性硬化ひまし油	25重量%
グリセリルエーテル	39重量%
塩化第一錫	5重量%
塩化アンモニウム	2重量%
有機酸	5重量%
有機アミンのハロゲン塩	9重量%

7
はんだ粉末
Sn/3.0Ag/0.5Cu はんだ粒径 25 μ m \sim 45 μ m
フラックス含有量 22重量%

【0034】

(比較例1)
フラックス組成
脂肪族グリコールエーテル 15重量%
変性硬化ひまし油 25重量%
グリセリルエーテル 39重量%
有機酸 9重量%
有機アミンのハロゲン塩 12重量%
はんだ粉末
Sn/3.0Ag/0.5Cu はんだ粒径 25 μ m \sim 45 μ m
フラックス含有量 15重量%

【0035】

(比較例2)
フラックス組成
脂肪族グリコールエーテル 15重量%
変性硬化ひまし油 25重量%
グリセリルエーテル 39重量%
塩化リチウム 5重量%
有機酸 9重量%
有機アミンのハロゲン塩 7重量%
はんだ粉末
Sn/3.0Ag/0.5Cu はんだ粒径 25 μ m \sim 45 μ m
フラックス含有量 20重量%

【0036】上記実施例と比較例のフラックス組成の成分を、混合加熱して冷却することにより、均一なペースト状のフラックスを得た。このフラックスを実施例と比較例の各項に示した各はんだ粉末と記載の比率で混合して、本発明と比較例の鉛フリー溶ダペーストを得た。
【0037】この溶ダペーストを、ガラスエポキシ製基板の3 \times 0.7mm角と3 \times 1.5mm角の銅パット上(JIS Z 3284付属書7に記載のだれ評価用基板)に印刷し、酸素濃度100ppmの窒素雰囲気のリフロー炉で略はんだの融点(+10 $^{\circ}$ Cから+30 $^{\circ}$ C)*

*の温度まで加熱してはんだを溶解してはんだ付けした。基板を冷却後、パット上の銅の露出部(赤目)の有無と、はんだ表面の平滑性を調べた。結果を次表に示す。
【0038】尚、はんだ表面の平滑性は、下記基準によって評価した。
◎：はんだ厚さが全面で均一
○：はんだ厚さがほぼ均一であるが、端部に薄い部分が見られる
×：部分的にはんだの凝集があり、厚さが不均一
【表1】

実施例 No.	1	2	3	4	比較例1	比較例2
フラックス中の無機塩	塩化銅	塩化亜鉛	塩化銅 塩化亜鉛	塩化銅 塩化亜鉛	無し	塩化リチウム
はんだ種類	Sn/Ag/Cu	Sn/Zn/Bi	Sn/Ag/Cu	Sn/Ag/Cu	Sn/Ag/Cu	Sn/Ag/Cu
赤目の有無	無し	無し	無し	無し	有り	有り
はんだ表面の平滑性	○	○	○	◎	×	×

比較例1、2では銅パットのコーナー部には、はんだが濡れ広がらなかったため、銅の露出(赤目)が見られた。また、はんだもパット上の一方に寄り、表面が平滑でなかった。これに対して、上記いずれの実施例でも銅の露出は見られず、パット上ではほぼ均一な厚さにな

り、表面が平滑であった。

【0039】

【発明の効果】本発明の鉛フリー用の溶ダペーストを使用すると、表面張力の大きな鉛フリーはんだでも、回路基板の銅パット上に、銅の露出がなく、平滑な薄い

んだ付けが可能となるほか、凹凸が無く、均一な仕上がりのはんだコーティング面とすることができる。これは、従来できなかったことであり、本願発明は従来でき*

* なかったことを解決したものであるから、極めて画期的な発明である。

フロントページの続き

(72)発明者 森 公章

千葉県東葛飾郡関宿町元町487番地 株式
会社日本フィラーメタルズ内

(72)発明者 関口 務

千葉県東葛飾郡関宿町元町487番地 株式
会社日本フィラーメタルズ内

(72)発明者 山田 清二

東京都千代田区四番町五番地九 トビー工
業株式会社内

Fターム(参考) 5E319 AC02 BB01 BB08 CC33 CD21

GG03